⑲ 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

¹⁰ 公開特許公報(A)

昭59-89192

⑤Int. Cl.³
B 41 M 5/18

識別記号

庁内整理番号 6906-2H ❸公開 昭和59年(1984)5月23日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

匈多色記録体

21)特

願 昭57-199424

②出 願 昭57(1982)11月13日

⑫発 明 者 石田勝彦

尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑫発 明 者 沖本智行

尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑩発 明 者 岡本東作

尼崎市常光寺元町1の11神崎製

紙株式会社神崎工場内

⑪出 願 人 神崎製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目9番8

号

個代 理 人 弁理士 蓮見勝

明 相 瞽

- 1. 発明の名称 多色配録体
- 2. 特許請求の範囲
 - (1) 異なる色に発色する複数の発色系を有する 多色記録体において、該発色系がその色を発 色させるために用いる赤外光に対しては吸収 を示すが他の色を発色させるために用いる異 なる被長を有する赤外光に対しては実質的な 吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ 発色するように構成したことを特徴とする多 色記録体。
- (2) 各々の発色系が、その系を発色させるため に用いる亦外光を吸収する物質を含有した記 録膺として積膺されている請求の範囲第1項 記載の多色記録体。
- 3. 発明の詳細な説明

木発明は赤外光のエネルギーを利用して発色像を形成せしめる記録体に関し、特に波長が異なる複数の赤外光によって多色像を形成せしめる記録体に関する。

従来、発色剤と核発色剤と接触して星色する星 色剤との星色反応を利用し、熱によって両物質を 接触せしめて発色像を得るようにした感熱記録体 はよく知られている。また、かかる感熱配録休の 配録方式としては、発熱素子を有する配録ヘッド (サーマルヘッド) を記録屑上で密着走査させて 記録する方式が一般的である。しかしながら、こ のような方式にあってはヘッドの摩耗、ヘッド面 へのカス付着およびヘッドと記録層とが粘着する 所謂ステイッキングトラブル等が発生しやすい。 更に、記録速度がサーマルヘッドの放熟時間に依 存するため高速配録が難しく、また熱拡散による 発色像の解像度にも限界がある。従ってこのよう なサーマルヘッド密着走査方式に代って、レーザ - ピームの如きエネルギー雷度の高い光を走査さ せることによって非接触で配録する技術が確々提 炙されている。

一方、配録体についても多色配録が可能な配録 体の要請が高まりつつあり、例えば発色温度が異 なるように組み合せられた複数の発色剤と単色剤 とを混合屑または積屑として形成した多色感熱記 録体が検討されている。

しかし、このような発色温度の差を利用して多色 記録を行う記録体においては、サーマルヘッド或 はレーザービーム等の記録手段の如何に拘らず高 温発色部を発色をせる際に必然的に低温発色部を も発色させてしまい、両者の色が混り合い、鮮明 な色調差を有する記録像が得られないという難点 がある。

かかる現状に鑑み本発明者等は、記録層の不要な着色がなく、しかもそれぞれの色調が互いに混り合うことのない多色記録体を得るべく特に波提領域が 0.8~20 μmにある赤外レーザー光を記録用光源として用いる多色記録体について、その記録方法の分野をも含めた中広い研究の結果、本発明を完成するに至った。

本発明は、異なる色に発色する複数の発色系を 有する多色記録体において、該発色系がその色を 発色させるために用いる赤外光に対しては吸収を 示すが他の色を発色させるために用いる異なる波 長を有する赤外光に対しては実質的な吸収を示さない物質の介在によってそれぞれ発色するように 構成したことを特徴とする多色配録体である。

本発明においては、上述の如く波長領域が 0.8 ~ 2 0 μ m にある複数の記録用赤外レーザービーム波長のうちある波長に対しては実質的な吸収を示すが他の波長に対しては実質的な吸収を示さる)を、物質と称する)を、発表を有するものであるが、かかる赤外光吸収物質としては波長領域 0.8 ~ 2 0 μ m の範囲内に比較いられる赤外レーザービームの波長と対応するものであれば無機化合物、有機化合物いずれであってもよい。

かかる赤外光吸収物質の具体例としては、例えば 下配が例示される。

酸化アルミニウムなどの金属酸化物;水酸化アル ミニウム、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化 物;橄欖石族、柘榴石族、縄石族、角閃石族、雲

母族、長石族、シリカ鉱物族、粘土鉱物などの珪 酸塩鉱物:珪酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸カ ルシウム、珪酸パリウムなどの珪酸塩化合物;リ ン酸亜鉛などのリン酸塩化合物;四窒化三ケイ素、 窒化ホウ素などの窒化合物;硫酸パリウム、硫酸 カルシウム、硫酸ストロンチウムなどの硫酸塩化 合物、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグ ネシウム、炭酸亜鉛などの炭酸塩化合物;および 硝酸カリウムなどの硝酸塩化合物等の無機化合物、 およびトリフェニルフォスフェイト、2-エチル ヘキシルジフェニルフォスフェイト、フルフリル アセテート、ビス (1 - チオー2 - フェノレート) ニッケルーテトラブチルアンモニウム、ビス (1 -チォー2ーナプトレート) ニッケルーテトラ プチルアンモニウム、1、1′ージエチルー4、 4 ' - キノカーボシアニンアイオダイド、 」。 」 ' ージエチルー6、6′ージクロロー4、4′ーキ ノトリカーボシアニンアイオダイド等の有機化合

なお、かかる赤外光吸収物質は、後述する発色剤

または星色剂を鍛ねる物質であってもよい。 これらの赤外光吸収物質のうちでも、臭化カリ中 1類置%濃度において、使用するレーザービーム の波長に対する吸収係数が10°/m以上の物質 は、記録感度の向上効果が優れるため、特に好ま しく用いられる。

本発明において、かかる赤外光吸収物質は一般に粉体で使用されるため、ロール粉砕機、衝撃粉砕機など適当な粉砕機により粉砕され、さる微粉が要に応じてサンドグライングーなどによる微粉が必要に応じてサンドグライングーなどによる微粉が必要である。なお、粉体の粒子径が小程感度効果に低れているため、一般に10μ以るの強度等により好ましくは5μ以下まで粉砕して用いるの強度等によって異なるため一概には決められないが、一般に記録所全間形分に対して3 重量%以上使用される。

しかしあまり多冊に使用すると発色濃度の低下を 来す恐れがあるため、好ましくは3~90 乗量%、 限も好ましくは10~80 乗量%の範則内で調節 される.

なお、各記録層間の量色がより一層鮮明に区別されるように、添加する亦外光吸収物質間で記録に 利用される吸収ピークの波長がそれぞれ 0.2 μm 以上側れている物質を組み合せるのが望ましい。

しかし、本発明で用いられる特定の赤外光吸収物質は各種の組合せのうちでも特に塩基性染料と酸性物質との組合せに適用した場合には配縁感度の向上効果のみならず、使用前に配録層が不要に発色してしまういわゆるカブリ現象の改良効果においても優れた特性を発揮するため、とりわけかかる組合せが好ましく用いられる。

無色ないし淡色の塩基性染料としては各種のも のが公知であり、例えば下記が例示される。

3. 3-ピス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ピス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (1. 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (2-メチルインドール-3-イル) フタリド、3. 3-ピス (1. 2-ジメチルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ピス (1. 2-ジメチルインドール-3-イル) -5-ジメチルアミノフタリド、3. 3-ピス (9-エチルチルアミノフタリド、3. 3-ピス (9-エチル

カルパゾールー3ーイル)-6-ジメチルアミノ フタリド、3.3-ビス(2-フェニルインドー ルー3-イル) -6-ジメチルアミノフタリド、 3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メ チルピロールー3-イル)-6-ジメチルアミノ フタリド等のトリアリルメタン系染料、 4 、 4 ′ - ビス - ジメチルアミノベンズヒドリルベンジル エーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、 N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオー ラミン等のジフェニルメタン系染料、ベンゾイル ロイコメチレンブルー、pーニトロベンソイルロ イコメチレンブルー等のチアジン系染料、3-メ チルースピロージナフトピラン、3-エチル-ス ピロージナフトピラン、3-フェニルースピロー ジナフトピラン、3-ベンジル-スピロージナフ トピラン、3-メチル-ナフト(6'-メトキシ ベンゾ) スピロピラン、3-プロピル-スピロー ジベンゾピラン等のスピロ系染料、ローダミン= B-アニリノラクタム、ローダミン(pーニトロ アニリノ) ラクタム、ローダミン(0 - クロロア

ニリノ)ラクタム等のラクタム系染料、3-ジメ チルアミノー7-メトキシフルオラン、3-ジエ チルアミノー6-メトキシフルオラン、3-ジエ チルアミノー7ーメトキシフルオラン、3ージエ チルアミノー1ークロロフルオラン、3-ジエチ ルアミノー6-メチル-7-クロロフルオラン、 3-ジエチルアミノー6、7-ジメチルフルオラ ン、3-(N-エチル-p-トルイジノ) -7-メチルフルオラン、3 - ジエチルアミノー 7 - N - アセチル - N - メチルアミノフルオラン、 3 --ジェチルアミノ-1-N-メチルアミノフルオラ ン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノ フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-N-メチ ルーN-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチ ルアミノー7-N-クロロエチル-N-メチルア ミノフルオラン、3ージエチルアミノー7…N-ジェチルアミノフルオラン、3~(N‥エチル… - トルイジノ) - 6 - メチル - 7 - フェニルア ミノフルオラン、3- (N-エチル-p-トルイ ジノ) -6-メチル-7-(p-トルイジノ)フ ルオラン、3-ジエチルアミノー6-メチルー7
-フェニルアミノフルオラン、3-ジエチルアミ
ノー7-(2-カルボメトキシーフェニルアミノ
) フルオラン、3-(N-シクロヘキシルーNメチルアミノ) -6-メチルー7-フェニルアミ
ノフルオラン、3-ピロリジノー6-メチルー76-メチルー7-フェニルアミノフルオラン、3-ピペリジン、3-ピペリジン、3-ピルオラン、3-ピペリジン、3-ジエチルアミノー7-(0-クロロフェニルアミノ) フルオラン、3-ジプチルアミノー6-メチルー7-レルオラン、3-ピロリジノー6-メチルー7ーレーオラン、3-ピロリジノー6-メチルー7ーレープチルフェニルアミノフルオラン等のフルオラン系強制等。

塩基性無色染料と接触して星色する無機ないし存 機の酸性物質も各種のものが公知であり、例えば 下配が例示される。

活性白土、酸性白土、アクパルジャイト、ベント ナイト、コロイグルシリカ、珪酸アルミニウムな

どの無機酸性物質、4-tert-ブチルフェノール、 α - ナフトール、 β - ナフトール、4 - アセチル フェノール、4- tertーオクチルフェノール、2. 2′ージヒドロキシジフェニール、2, 2′ーメ チレンビス(4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール)、4、4′~イソプロピリデンピス(2 - tert-プチルフェノール)、4, 4′-sec -プチリデンジフェノール、4-フェニルフェノー ル、4,4′-イソプロピリデンジフェノール、 2, 2'ーメチレンピス (4-クロルフェノール)、ハイドロキノン、4、41-シクロヘキシリ デンジフェノール、ノボラック型フェノール樹脂、 フェノール重合体などのフェノール性化合物、安 息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、トリクロル 安息香酸、テレフタル酸、3-sec -ブチル-4 --ヒドロキシ安息香酸、3-シクロヘキシル-1 ーヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、3-イソプロ ピルサリチル酸、 3 - tert-ブチルサリチル酸、 3 - ペンジルサリチル酸、3 - (α-メチルベン

ジル)サリチル酸、3 - クロル-5 - (α-メチルベンジル)サリチル酸、3,5 - ジー tert-プチルサリチル酸、3 - フェニル-5 - (α,α-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5 - ジーα-メチルベンジルサリチル酸などの芳香族カルボン酸、およびこれらフェノール性化合物、芳香族カルボン酸と例えば亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケルなどの多価金属との塩などの有機酸性物質等。

本発明の多色記録体において、記録層中の発色 剤と星色剤の使用比率は用いられる発色剤、星色 剤の種類に応じて適宜選択されるもので、特に限 定するものではないが、例えば塩基性無色染料と 酸性物質を用いる場合には、一般に堪基性無色染料と 料1 電景部に対して1~50 重量部、好ましくは 3~10 重量部の酸性物質が使用される。

これらの物質を含む盤布液の調製には、一般に 水を分散媒体とし、ボールミル、アトライター、 サンドグライングー等の選拌、粉砕機により発色 利と呈色剤とを一緒に又は別々に分散し、館液と して調製されるが、本発明における特定の赤外光 吸収物質の粉体はこれらの分散工程で同時に分散 させてもよく、あるいは分散後の篦液中に添加し てもよい。

が挙げられる。

また、適宜ステアリン酸アミド、ステアリン酸メチレンピスアミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、抹香オレイン酸アミド、キシ脂肪酸アミド、ステアリン酸、ポリエチレン、カルナパロウ、パラフインワックスなどのチアリン酸カルシウム、エステルワックス類を増感剤として添加することもできる。

以下、具体的な配縁隔槽成について、発色剤と量 色剤の熱による量色反応を利用するケースについ て説明するが、勿論これらに限定されるものでは ない。

二色発色感熱記録体を關盟する場合には、第1記録層として波長 A/のレーザー光は吸収するが波展 Azのレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、発色剤および呈色剤とを含む記録層を、第2記録層として波長 Azのレーザー光は吸収するが波長 A/のレーザー光は実質的に吸収しない赤外光吸収物質、第1記録層とは異なる色に発色

する発色剂および量色剤とを含む配銀屑を、それでれ積層として支持体上に設けることによって違成される。また、三色発色感熱配録体の場合には、第3記録層として波長 A , のレーザー光は実質的で変しない赤外光吸収物質を含ましめた配銀屑に添加される赤外光吸収物質とはい物質でなければならない。同様にして記録層の数を増加させれば更に多数の色に発色する感熱配録体を調製することが可能となる。

上記の如き多色感熱記録体において、各記録層の 発色温度については特に限定するものではないが、 各記録層間の発色温度差が大きくなり過ぎると、 不要なレーザー強度を必要とするばかりでなく、 鮮明な色調差を有する記録像が得られなくなる恐れもあるため、発色温度の最高値と最低値との発 が好ましくは50℃以下、より好ましくは10℃ 以下となるように構成するのが望ましい。また、

各記録層間で発色温度が異なる場合には、記録体の下層から上層へ向って発色温度が順に高くなるように記録層を積層すると、色の混りが少ない記録像が得られるため好ましい。なお、短波長の光ほど散乱される恐れがあるため、複数のレーザー光のうち短波長光で記録する層ほど上層になるように構成するのが望ましい。

さらに、下層部の記録濃度低下を防止するために 記録層の最上部に乱反射防止層を設けることもで きる。かかる乱反射防止層は、有機高分子物質の 如き成膜性の良好な物質であればよく、断熱層と して用いられる材料と間一であってもよく、一般 には1~5 μmの厚さで形成される。

本発明の多色記録体において、記録層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来から、例えば記録所に従ってお水できる。例えば記録所鑑液を支持体に変布する。方法ではなったが、一般にしてもいっても特に限定重量で2万至12gが開いても特に限定重量で2万至12gが開いるように記録所で6万至28g/mの範囲で調節され、全配録所で6万至28g/mの範囲で調節され、配録所で6万至28g/mの範囲で調節され、配録解析、合成機維紙、合成機維紙、合成機をは紙が好ましく用いられる。

なお、木発明の多色配録体は、一般には前述の

如く発色系とその発色系を発色させるための特定の赤外光吸収物質とを含有した記録層を各々積層して構成されるがこれに限定されるものではなのの赤外光吸収物質とを印刷方式等により、特定パターンを有する単層ないしは複数層から構成される記録層として支持体に形成せしめることもできる。ことにより、鮮明な多色記録を得ることができるものである。

かくして、本発明により得られる多色記録休では記録層の不要な着色がなく、しかも各記録層の色が混ることなく鮮明な色調差を有する発色像が極めて高感度で得られるものである。

なお、記録用光源としては、波長可変型炭酸ガス レーザー、一酸化炭素ガスレーザー、 Y A G レー ザー、半導体レーザーなどの赤外レーザーのうち から適宜複数の波長を有するレーザー光を選択し て使用できる。 以下、本発明の効果をより一層明確なものとするために、実施例および比較例を掲げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお例中の%は重量%を表わす。

塞施例 1

3、3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド10g、珪酸亜鉛 粉末50g、10%ポリビニルアルコール水溶液 30gおよび水を加えて間形分濃度25%とした 分散液(A)、4、4、-イソプロピリデンシル 溶液20gおよび水を加えて25%濃度としたフェノール40g、10%ポリビニルアルコール水 溶液20gおよび水を加えて25%濃度とした分 散液(B)、および3-(N-エチルーpートル イジノ)-7-メチルフルオラン10g、硫酸ハ リウム粉末50g、10%ポリビニルアルコール 水溶液30gおよび水を加えて間形分濃度25% とした分散液(C)を、それぞれ磁性ボールミル で24時間処理した。

処理後の分散液 (A) 100g、分散液 (B) 50g、およびスチレン・ブタジエン・アクリル酸

エステル共取合体ラテックス (園形分濃度 5 0 %) 1 0 g、を加えて青発色感熱記録用塗液を、また、分散液 (C) 1 0 0 g、分散液 (B) 5 0 g およびスチレン・ブタジエン・アクリル酸エステル共取合体ラテックス (園形分濃度 5 0 %) 1 0 g を加えて赤発色感熱記録用塗液を、それぞれ調製した。

得られた二種類の塗液を49g/mの上質紙上に、 青発色感熱記録用塗液、赤発色感熱記録用塗液の 順に乾燥塗布量が各々6g/mとなるように塗布 乾燥して二色発色感熱記録紙を得た。

この二色発色感熱配録紙を用いて、被長可変型炭酸ガスレーザーの被長を 1 0.6 μmに設定し、出力 0.8 W、配録紙面上のビーム 径 1 5 0 μm、線密度 1 0 line/mm、走査速度 2 m/sec の条件で記録したところ、発色濃度 0.4 l (マクベス濃度計、赤フィルター使用)の 存色発色像を得た。次に被長可変型炭酸ガスレーザーの被長を 9.2 μmに設定し、間一条件で記録したところ、発色濃度 0.5 8 (マクベス濃度計、青フィルター使用)

の赤色発色像を得た。この二色の発色像は互いに 色が混り合うことなく、鮮明な色調差を有してい た

なお、第1図に珪酸亜鉛のおよび硫酸バリウム (b) の赤外線吸収スペクトルの一部 (波長 8 ~ 1 2 μ m) を示したが、珪酸亜鉛は波長 1 0.6 μ m に 臭化カリ中1重量 % 濃度における吸収係数が 2.0 × 1 0 2 / cm の吸収を、また硫酸バリウムは波長 9.2 μ m に同じく吸収係数が 2.4 × 1 0 2 / cm の吸収を、それぞれ有していた。

実施例2

49g/州の上照紙上に実施例」と同様にして 得た青発色感熱記録用錐液を乾燥館布風が6g/ 州となるように鑑布・乾燥した。次いで、その記 録暦上に10%ポリビニルアルコール水溶液を乾 燥盤布紙が2g/州(膜厚約2μm)となるよう に飽布・乾燥して断熱層を形成した。

さらに、その断熱層上に実施例1と同様にして得た赤発色感熱記録用數液を乾燥錐布量が G R / d となるように錐布・乾燥して二色発色感熱記録紙

を調製した。

得られた二色発色感熱配録紙を用い、波長可変型炭酸ガスレーザーの出力を1.1 Wとした以外は実施例1と同様の条件で二色の配録を行った。その結果、発色濃度0.62(マクベス濃度計、赤フィルター使用)の青色発色像および発色濃度0.80(マクベス濃度計、青フィルター使用)の赤色発色像を得た。得られた発色像は高エネルギー条件下で記録したにも拘らず色の泥りがなく鮮明な色調整を有していた。

実施例3

実施例1と全く同様にして得た二色発色感熱記録紙の記録屑上に、さらに10%ポリビニルアルコール水溶液を乾燥塗布量が1.5g/㎡(膜厚約1.5μm)となるように篦布・乾燥して乱反射防止層を形成した。

得られた二色発色感熱配線紙を用い、実施例1 と同様の条件で下層の青発色層を配録したところ、 発色濃度が0.55と改善された発色像が得られた。 実施例4 実施例1の分散液 (A) において、珪酸亜鉛粉末の代りに超微粒子状クルク (商品名ミストロンベーパー) を用いた以外は実施例1と同様にして二色発色感熱記録紙を調製した。

この二色発色感熱記録紙を用い、超微粒子状タルクの有する波長 9.6 μmの吸収および硫酸パリウムの有する波長 9.2 μmの吸収をそれぞれ利用して波長可変型炭酸ガスレーザーで記録したところ、鮮明な色調差と発色濃度をもった脊色発色像および赤色発色像が得られた。

実施例5

実施例1の分散液(A)において、3、3ーピス(pージメチルアミノフェニル)-6ージメチルアミノフタリドの代的に3ージエチルアミノー7ージベンジルアミノフルオランを、また分散液(C)において硫酸パリウムの代的にピス(1ーチオー2ーフェノレート)ニッケルーテトラブチルアンモニウムをそれぞれ使用した以外は実施例1と全く同様にして二色発色感熱記録紙を得た。

得られた二色発色感熱制録紙を用い、ビス (1

・チオ・2・フェノレート)ニッケルーテトラフチルアンモニウムの有する波展 1.06 μmの吸収を利用して、出力 0.8 Wの Y A G レーザーで記録(記録紙面上のビーム径:150 μm. 検密度:101ine/mm, 走査速度:2 m/sec)したところ、鮮明な赤色発色像が得られた。次いで、珪酸亜鉛の有する波長 10.6 μmの吸収を利用して、出力 0.8 Wの波長可変型炭酸ガスレーザーで記録(記録紙面上のビーム径:150 μm, 検密度:10 line/mm, 走査速度:2/sec)したところ、鮮明な緑色発色像が得られた。これらの発色像は、いずれも色の泥りがなく鮮明な色調整を有していた。

4. 図面の簡単な説明

特許出願人 神崎親紙株式会社



